

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-530443
(P2002-530443A)

(43)公表日 平成14年9月17日(2002.9.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	4 H 0 2 0
220/22		220/22	4 J 0 1 1
C 0 9 K 3/18	1 0 2	C 0 9 K 3/18	1 0 2 4 J 1 0 0
	1 0 3		1 0 3
(C 0 8 F 220/22		(C 0 8 F 220/22	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-582441(P2000-582441)
(86) (22)出願日 平成11年11月9日(1999.11.9)
(85)翻訳文提出日 平成13年5月14日(2001.5.14)
(86)国際出願番号 P C T / F R 9 9 / 0 2 7 4 4
(87)国際公開番号 W O 0 0 / 2 9 4 5 7
(87)国際公開日 平成12年5月25日(2000.5.25)
(31)優先権主張番号 9 8 / 1 4 2 7 2
(32)優先日 平成10年11月13日(1998.11.13)
(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 アトフィナ
フランス国 92800 ビュトー クール
ミシュレ 4-8
(72)発明者 トンプ ズュディ, デニス
フランス国 27470 セルキニ パルク
モビュイソン 10
(72)発明者 ジュウ, ディディエ
フランス国 92300 ルヴァロワ-ペレ
リュ エドゥアール ヴァイヨン 89テル
(72)発明者 コルバル, ジャン-マルク
フランス国 95110 サノワ アレ デ
ゼラブル3
(74)代理人 弁理士 越場 隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ミニエマルション重合によるフッ素化ポリマー

(57)【要約】

【課題】 フッ素化または非フッ素化モノマーの混合物を有機溶媒の非存在下でミニエマルション重合して、凝集物を含まないフッ素ポリマーの水性エマルションを得る。

【解決手段】 有機共溶媒の含有率をエマルションの全重量の0.2重量%以下にした、下記2つの段階a)とb)を含むミニエマルション重合でフッ素ポリマーを製造する: a) 強力エネルギーの乳化手段によって20~99.9重量%のフッ素化(メタ)アクリルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー(A)と、0.1~15重量%のアクリルアミドおよびその誘導体、例えばN-メチロールアクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマーと、0~65重量%の非フッ素化アクリルまたはビニルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー(B)とを含むモノマー混合物を乳化させ、b)上記混合物をラジカル開始剤を用いて20~100℃の温度で重合する。

【特許請求の範囲】

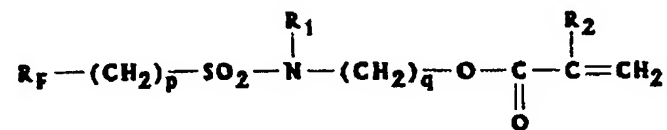
【請求項1】 有機共溶媒の含有率をエマルションの全重量の0.2重量%以下にした、下記2つの段階a)とb)を含むミニエマルション重合によるフッ素ポリマーの製造方法：

- a) 超音波、コロイドミル、高圧ホモジナイザーを含む強力乳化手段によって、20～99.9重量%のフッ素化（メタ）アクリルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー（A）と、0.1～15重量%のアクリルアミドおよびその誘導体、例えばN-メチロールアクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマーと、0～65重量%の非フッ素化アクリルまたはビニルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー（B）とを含むモノマー混合物を乳化させ、
- b) 上記混合物をラジカル開始剤を用いて20～100℃の温度で重合する。

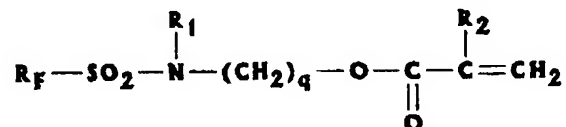
【請求項2】 モノマー混合物が非イオン性、アニオン性またはカチオン性界面活性剤、例えばポリエトキシシル化スルホコハク酸および第四級アンモニウムの誘導体からなる群の中から選択される少なくとも1種の界面活性剤によって安定化されている請求項1に記載の方法。

【請求項3】 フッ素化モノマー（A）が下記の式【化1】【化2】または【化3】に対応するモノマーを含む群1の中から選択される請求項1または2に記載の方法：

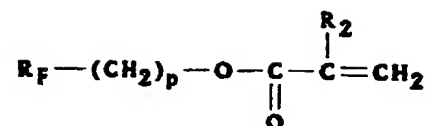
【化1】



【化2】



【化3】



(ここで、 R_F は2～20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のパーフルオロ基を表し、 p および q はそれぞれ1～20、好ましくは1～4の整数を表し、互いに同一でも異なってもよく、 R_1 は1～4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R_2 は水素原子またはメチル基を表す)

【請求項4】 モノマー(B)が下記の群の中から選択される請求項1～3のいずれか一項に記載の方法：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル(メタ)アクリレート、
オキシエチレン結合を有する(メタ)アクリレート、
ビニルモノマー、例えば塩化ビニルまたは酢酸ビニル

【請求項5】 ラジカル開始剤が過酸化物、過酸塩、例えば過硫酸塩およびアゾ化合物からなる群の中から選択される請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 有機共溶媒の含有率がエマルションの全重量の0.2重量%以下であり、凝集物の含有率がモノマーの全重量の1重量%以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法によって得られるフッ素ポリマーの水性分散体。

【請求項7】 皮革、織物、絨毯、紙および建材を含む各種支持体の撥水、撥油処理での請求項6に記載の水性分散体の使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は水性エマルションに関するものであり、特にフッ素ポリマーの水性エマルションの製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

フッ素コポリマーは種々の用途で用いられており、特に各種基材、例えば織物、皮革、紙の撥水、撥油処理に用いられている。このフッ素コポリマーは一般に有機溶媒中での共重合か水性エマルション重合法によって製造されるが、環境問題を避けるために一般には水性エマルション中での共重合で製造されている。撥水、撥油被膜のコポリマーは少なくとも1種のパーフルオロアクリルモノマーと、少なくとも1種の非フッ素化モノマー、大抵の場合はアルキルアクリレートまたはメタクリレートとから作られる。

【0003】

パーフルオロモノマーを従来のエマルション法で共重合するのは技術的に難しい。すなわち、このモノマーは撥水性が強いため、水相中での重合開始剤の働きが悪くなり、モノマーの拡散が大幅に減少し、貯蔵滴から粒子へ成長する。この特性のためパーフルオロアクリルモノマーを水性エマルション製造に用いる場合には水溶性有機溶媒を用いる必要がある。しかし、この水溶性有機溶媒はモノマーに対する優れた溶媒であると同時に生成したポリマーを沈殿させないものでなければならない。従って、ポリマーを沈殿させるためアルコールは使用できない。

【0004】

最も広く用いられている溶媒はアセトンである（例、フランス国特許第1, 532, 053号または第2, 202, 515号参照）。しかし、安全上および運搬上の制約から多くのメーカーは引火性の無い化合物を商品化している。界面活性を正しく選択すれば共重合で用いた溶媒を蒸留で分離することができる。しかし、そうすると生産性が低下し、エネルギー消費コストが増大し、エマルション

の経時安定性が悪くなる。

【0005】

フランス国特許第2, 175, 332号には非引火性の溶媒、例えばエチレングリコール、プロピレングリコールおよびその誘導体を用いることが開示されている。しかし、これらの化合物は一般に溶媒和力が不十分であるためアセトンと組み合わせて用いなければならない。市販のフッ素化エマルションの中には、アセトンの代わりに引火点の高い優れた溶媒、例えばN-メチルピロリドンまたはγ-ブチロールアセトンを用いたものもある。

特開昭60-40182号では重質ジオール、例えばジプロピレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオールおよびトリプロピレングリコールを使用して引火性の無いフッ素化アクリルエマルションを製造している。しかし、このエマルションは溶媒の低揮発性に起因する多くの欠点、例えば、織物および皮革製品は高温にすることができないため乾燥が困難であるという欠点、および／または、溶媒の乾燥が不完全であると残留ヒドロキシ基が存在し、織物上でのコポリマーの架橋に欠陥が生じるという欠点がある。

【0006】

当業者が溶媒を上手に選択してどんな溶液を作ったとしても、下記の問題が生じることは明らかである：

- 1) 溶媒を蒸留しない場合の揮発性有機化合物の汚染、安全および運搬上の危険の問題
- 2) 重合の最後に蒸留される沸点の低い溶媒を配合物が含む場合の生産性およびエネルギー消費量に関する追加コストの問題

さらに、凝集 (coagulation) は避けなければならないが、従来のエマルション重合では凝集物が高い含有率 (1～8%) で形成されるため安定性および収率に問題がある。

「凝集物」という用語は、界面活性剤によってコロイド状に安定化したラテックス粒子中に存在するポリマーとは対照的に、重合反応器中で沈殿する不安定な凝集粒子の形をしたポリマーを意味する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、揮発性有機化合物を含まず、安定で、凝集物を含まず、エネルギー効率や生産性のような工業的条件を満足させるフッ素ポリマーの水性エマルションを提供することにある。

【0008】**【課題を解決する手段】**

本出願人は上記課題は下記(1)と(2)とを組み合わせるよって解決できるということを見い出した：

- (1) ミニエマルション重合法とよばれる方法を有機共溶媒を用いずに行い、
- (2) アクリルアミドまたはその誘導体を必ず含むモノマー混合物を選択する。

【0009】

本発明方法の第1段階では、超音波、コロイドミルまたは高圧ホモジナイザー等の強力エネルギー手段を用いてモノマーの小滴を水中に生じさせる水／モノマー／界面活性剤混合物の乳化を行う。重合段階はこの乳化段階の後に行う。

本発明方法は配合物中の有機共溶媒の含有率がエマルションの重量の0.2重量%以下である点と、凝集物の含有率がモノマーの全重量の1重量%以下である点で従来のパーフルオロエマルションの製造方法と区別される。すなわち、本発明方法は生産性が高く、汚染源である揮発性有機化合物を生じないという利点を有する。

【0010】

ミニエマルション重合 (polymerisation miniemulsion) 法とよばれる重合方法は各種文献で公知である。このミニエマルション重合は多くのビニルモノマーおよびアクリルモノマー、特に所定長さのアルキル鎖を有するアクリルモノマーの重合の重合に用いられている。このミニエマルション重合をパーフルオロアクリルモノマーを非フッ素化モノマーとの共重合に用いた場合には下記の利点が得られる：

- (1) 有機共溶媒を用いないため、揮発性有機化合物の量が少なく、蒸留に起因する生産性低下がなく、エネルギー消費に関連する追加コストもない。

(2) 凝集物が形成しないため、パーフルオロモノマーの含有率を高くしても収率が高い。

(3) ミニエマルションで一般に用いられる（最終生成物を乱すことがある）水溶性の低い脂肪化合物（ヘキサデカノール、ヘキサデカン）の共界面活性剤を用いない。

【0011】

本発明の1つの対象は、水中に分散され且つ少なくとも1種の界面活性剤で安定化されたモノマー混合物をミニエマルション重合するフッ素ポリマーの製造方法において、反応混合物中の有機共溶媒の含有率をエマルションの全重量の0.2重量%以下にすることを特徴とする方法にある。

「フッ素ポリマー」という用語は少なくとも1種のフッ素化モノマーの重合で得られる単位を少なくとも20重量%含むポリマーを意味する。

【0012】

本発明方法は下記2段階を基本にする：

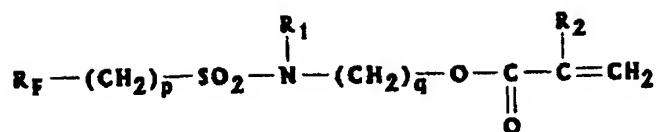
- a) フッ素化（メタ）アクリルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー（A）20～99.9重量%と、非フッ素化（メタ）アクリルまたはビニルモノマーから選択される少なくとも1種のモノマー（B）0～65重量%と、少なくとも1種の極性モノマー（C）0.1～15重量%とを含むモノマーの混合物を超音波、コロイドミル、高圧ホモジナイザー等の強力エネルギー乳化手段によって乳化し、
- b) 上記混合物をラジカル開始剤によって20～100℃の温度で重合する。

【0013】

【実施の形態】

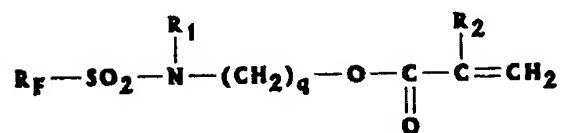
フッ素化モノマー（A）は下記の式[化4][化5][化6]に対応するフッ素化（メタ）アクリルモノマーから選択される：

【化4】



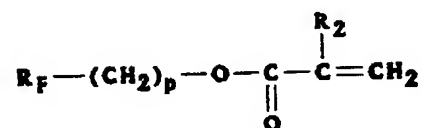
【0014】

【化5】



【0015】

【化6】



(ここで、 R_F は2～20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のパーフルオロ基を表し、 p および q はそれぞれ1～20、好ましくは1～4の整数を表し、互いに同一でも異なってもよく、 R_1 は1～4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、 R_2 は水素原子またはメチル基を表す)。

【0016】

非フッ素化モノマー (B) は一般にアルキルアクリレートまたはメタクリレート、例えばブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルおよびベヘニルアクリレートおよびメタクリレート、オキシエチレン結合を有するアクリレートおよびメタクリレート、例えばエチルグリコールメタクリレート、ビニルモノマー、例えば塩化ビニル、ビニリデン、酢酸ビニルである。

極性モノマー (C) の例としては、N, N-ジメチルアミノエチルまたはN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートおよびアクリレートおよびその第四級誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、スルホン酸基またはヒドロキシ基を有

するモノマー、例えばヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピルのアクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。

【0017】

一般にコポリマーを支持体に固定し、溶媒に不溶化するために架橋剤が用いられる。アクリルアミド誘導体、例えばN-メチロールアクリルアミドおよびN-メチロールメタクリルアミドまたはクロロヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。

用いる界面活性剤はアニオン性またはカチオン性界面活性剤、例えばスルホコハク酸および第四級アンモニウムの誘導体、例えばビストリデシルスルホコハク酸ナトリウムである。

これらは必要に応じて非イオン性界面活性剤と組み合わせて用いられる。

【0018】

分子量はメルカプタンのような連鎖移動剤またはモノマーの導入方法によって調節される。共重合は水または有機溶媒に可溶な重合開始剤を用いて20～140℃で開始することができる。重合開始剤は過酸化物型（過酸化水素等）、過酸塩型（過硫酸塩等）またはアゾ型〔4, 4' アゾビス（4-シアノペンタノン酸）、アゾビス（アミジノプロパン）塩酸塩またはアゾビスイソブチロニトリル等〕にすることができる。

モノマーと水と界面活性剤とを含む混合物の乳化段階の後に重合を行う。この乳化は強力エネルギー乳化手段（例えば超音波、Manton-Gaulin型のホモジナイザーまたはコロイドミル）を用いて行うことが重要である。これらの装置によって与えられる機械エネルギーによって混合物を剪断し、界面活性剤で安定化したモノマー小滴を形成することができる。このモノマー小滴が重合サイトとなり、そこではほぼ同じ寸法（50～500nm）のポリマー粒子が発生する。

【0019】

エマルション製造後にエマルション重合で一般的に用いられる任意の方法、すなわち回分法、半連続法または連続法で重合を行うことができる。

本発明のフッ素ポリマーのエマルションは各種の支持体、例えば織物、絨毯、

皮革、紙または建材の撥水、撥油処理に用いることができる。本発明エマルションは水に希釈した後、パッド、浸漬、被覆または噴霧によって塗布することができる。本発明エマルションには各種の添加物、例えば固定樹脂、触媒、静電防止剤、抑泡剤または殺真菌剤を配合することができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。以下の実施例において特に記載のない限り%は重量%である。

【0020】

【実施例】

実施例1

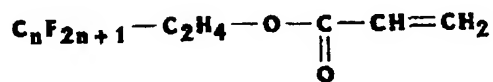
a) ラテックスの調製

温度制御されたジャケットで加熱した、馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた1000容量部の反応器中に下記を導入する：

脱塩水	480部
ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$)	0.12部
ビス(トリデシル)スルホコハク酸ナトリウム	3.99部
下記式のポリフッ化アクリレート混合物	8.34部

【0021】

【化7】



(ここで、nは8、10、12、14であり、その重量比は63：25：10：2である)

【0022】

この混合物を攪拌しながら30分間65℃に加熱した後、超音波(Branson Sonifier)を1分間与える。超音波処理した混合物に下記のものを攪拌しながら加える：

2-エチルヘキシルメタクリレート	58.6部
メタクリル酸	0.36部

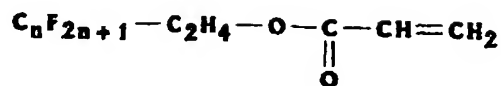
N-メチロールアクリルアミド

1. 26部

下記式のポリフッ化アクリレート混合物 59. 8部

【0023】

【化8】



(ここで、nは8、10、12、14であり、その重量比は63：25：10：2である)

【0024】

この混合物に超音波 (Branson Sonifier) を1分間与え、次いで高圧ホモジナイザー (Microfluidizer) に60℃で6回通して均質化する。得られたミニエマルションは平均粒径が約100～200nmのモノマー小滴からなる。このミニエマルションを温度制御されたジャケットで加熱した馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた1000容量部の反応器中に移し、窒素を吹込みながら88℃に加熱し、7gの水に溶解した0.84gの過硫酸カリウムを用いて重合を開始する。等量の開始剤溶液を反応器に1時間連続的に流す。さらに1時間重合を続ける。重合中は窒素の吹込みを維持する。

凝集物を含まない過フッ素コポリマーのラテックスが得られる。このラテックスの重量組成は下記の通り：

53.4%のパーフルオロ単位、45.8%の2-エチルヘキシルメタクリレート、0.3%のメタクリル酸、0.47%のN-メチロールアクリルアミド。
固体含有率は20%で、平均粒径は130nmである。

【0025】

b) 皮革への利用

得られたパーフッオロ化コポリマーのラテックスを1%の活性物質を含む水溶液が得られるまで室温の水に希釈し、得られた水溶液を噴霧器 Volumair T21 を用いて皮革サンプル上に噴霧する。塗布量は平均 130 g/m^2 にする。室温で24時間乾燥させた後、下記方法で皮革を評価する。

【0026】

撥油性試験

表面張力を徐々に弱くした一連の油性液体を用いて基材の非湿潤性を評価する「AATCCテクニカルマニュアル」に記載の試験方法118（1992年）に従って撥油性を測定する。処理した基材の評価は試験液体の支持体が湿れない最大値で定義する。評価に用いた試験液体を〔表1〕に示す：

【0027】

【表1】

格付け	撥油性測定用試験液体	25℃での表面張力 (mN/m)
1	Nujol	31.5
2	Nujol/n- ヘキサデカン (容量で 65/35)	29.6
3	n- ヘキサデカン	27.3
4	n- テトラデカン	26.4
5	n- ドデカン	24.7
6	n- デカン	23.5
7	n- オクタン	21.4
8	n- ヘプタン	19.8

【0028】

撥水性試験

下記重量比率の水／イソプロパノール（IPA）からなる1～10の試験溶液を用いて撥水効果を測定する。

【0029】

【表2】

試験溶液	水	イソプロパノール
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

【0030】

この試験では処理した基材に上記混合物の液滴をのせ、生じる効果を観察する。30秒間接触させた後、支持体に浸透しなかったか、支持体を湿らさなかった溶液に対応する番号を値として格付けする。

この実施例では、処理した皮革サンプルは子羊の皮革である。この処理の結果を〔表3〕に示す：

【0031】

【表3】

	AATCC 118	水 / IPA
処理	4	5
非処理	0	0

この表はこの化合物が顕著な効果を有することを示している。

【0032】

実施例2a) ラテックスの調製

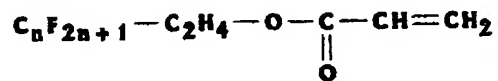
温度制御されたジャケットで加熱した、馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた

1000容量部の反応器に下記を導入する：

脱塩水	480部
ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$)	0.12部
ビス (トリデシル) スルホコハク酸ナトリウム	3.99部
下記式のポリフッ化アクリレート混合物	8.34部

【0033】

【化9】



(ここで、nは8、10、12、14であり、その重量比は63：25：10：2である)

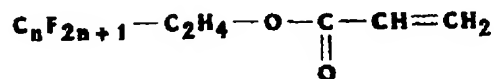
【0034】

この混合物を攪拌しながら30分間65℃に加熱し、次いで超音波 (Branson Sonifier) を1分間与える。超音波処理した混合物に下記を攪拌しながら加える：

2-エチルヘキシルメタクリレート	28.58部
メタクリル酸	0.27部
N-メチロールアクリルアミド	0.95部
下記式のポリフッ化アクリレート混合物	90.2部

【0035】

【化10】



(ここで、nは8、10、12、14であり、その重量比は63：25：10：2である)

【0036】

この混合物に超音波 (Branson Sonifier) を1分間与え、次いで高圧ホモジナイザー (Microfluidizer) を60℃で6回通して均質化する。

こうして得られたミニエマルションは平均粒径が約100～200nmのモノマーの小滴である。このミニエマルションを温度制御されたジャケットで加熱した、馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた1000容量部の反応器に移す。このミニエマルションに窒素を吹込みながら88℃に加熱し、7gの水に溶解した0.84gの過硫酸カリウムで重合を開始する。等量の開始剤溶液を反応器内に1時間連続して流す。さらに1時間重合を続ける。重合中は窒素の吹込みを維持する。

凝集物を含まないパーフルオロコポリマーのラテックスが得られる。このラテックスの重量組成は下記の通り：

77.1%のパーフルオロ単位、22.4%の2-エチルヘキシルメタクリレート、0.2%のメタクリル酸、0.4%のN-メチロールアクリルアミド。

固体含有率は20%であり、平均粒径は120nmである。

【0037】

b) 皮革への利用

実施例1の条件で操作を繰り返す。実施例2で得られた結果を〔表4〕に示す。

【表4】

	AATCC 118	水 /IPA
処理	4	4
非処理	0	0

【0038】

実施例3

a) ラテックスの調製

温度制御されたジャケットで加熱した、馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた1000容量部の反応器に下記のものを導入する：

脱塩水	670部
塩化ジコジメチルアンモニウム	13部
HLB15でエトキシ化したアルキルフェノール混合物	12部
下記式のポリフッ化アクリレート混合物	200部

【0039】

【化11】



(ここで、nは8、10、12、14であり、その重量比は63：25：10：2である)

【0040】

ステアシルメタクリレート	65部
N-メチロールアクリルアミドの48%水溶液	8.5部
N-メチロールメタクリルアミドの60%水溶液	9.2部
n-ドデシルメルカプタン	0.27部。

この混合物を攪拌せずに30分間65℃に加熱し、次いで超音波(Branson Sonifier)を1分間与え、次いで高圧ホモジナイザー(Microfluidizer)を60℃で6回通過して均質化する。

【0041】

こうして得られたミニエマルションは平均粒径が約150～200nmのモノマーの小滴である。このミニエマルションを温度制御されたジャケットで加熱した、馬蹄形攪拌器と還流冷却器とを備えた1000容量部の反応器に移す。このミニエマルションを窒素を吹込みながら70℃に加熱し、20部の水に溶解した2.03部のアゾビス塩酸塩(アミジノプロパン)で重合を開始する。重合を2時間行う。

冷却後、凝集物を含まないパーフルオロコポリマーのラテックスが得られる。このラテックスの重量組成は下記の通り：
70.7%のパーフルオロ単位、23%のステアシルメタクリレート、3%のN

ーメチロールアクリルアミド、3.3%のN-メチロールメタクリルアミド。
 固体含有率は33%であるので、水で希釈して20%にする。平均粒径は150
 nmである。

【0042】

b) 織物への利用

水中に上記で得られたフッ素コポリマーのラテックス25g/lと酢酸1.5
 g/lを含むパッド浴を室温で調製する。次いで、この浴中に布を漬ける（パ
 ッドする）。絞り率は約50%。乾燥後、布をBenz熱硬化装置で160℃で
 1分間処理する。

こうして処理された布の撥水性および撥油性を試験する。撥油性は上記のAATCC
 118試験で評価する。撥水性は布の撥水仕上げ検査に用いる耐水性試験
 （AATCCテクニカルマニュアルの噴霧試験、試験方法22、1972年）に
 従って評価する。

ポリアミド（PA）の布を処理した。

〔表5〕はこの化合物の極めて有利な性能を示している。

【0043】

【表5】

	AATCC 118	噴霧試験
PA	6	100

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 99/02744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/24 D06M15/277		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 14 19 505 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 9 January 1969 (1969-01-09) claim 1	1
A	EP 0 511 539 A (BAYER) 4 November 1992 (1992-11-04)	
A	WO 94 22928 A (W. L. GORE & ASSOCIATES INC.) 13 October 1994 (1994-10-13)	
A	EP 0 182 516 A (NITTO ELECTRIC IND. CO. LTD.) 28 May 1986 (1986-05-28)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 January 2000		Date of mailing of the international search report 24/01/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HY Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 99/02744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1419505 A	09-01-1969	CH 381640 A FR 1308787 A GB 933512 A	20-02-1963
EP 511539 A	04-11-1992	DE 4113894 A JP 5209103 A	29-10-1992 20-08-1993
WO 9422928 A	13-10-1994	AT 179187 T AU 4688397 A AU 681598 B AU 4930693 A CA 2156527 A, C DE 4397309 T DE 69324605 D DE 69324605 T EP 0690881 A EP 0856262 A GB 2291063 A, B HU 72424 A, B JP 8511040 T SE 9503228 A US 5376441 A US 5385694 A US 5539047 A US 5460872 A US 5539072 A	15-05-1999 12-02-1998 04-09-1997 24-10-1994 13-10-1994 27-06-1996 27-05-1999 26-08-1999 10-01-1996 05-08-1998 17-01-1996 29-04-1996 19-11-1996 18-09-1995 27-12-1994 31-01-1995 23-07-1996 24-10-1995 23-07-1996
EP 182516 A	28-05-1986	JP 1622315 C JP 2050122 B JP 61103912 A CA 1286823 A US 4666977 A US 4735990 A	25-10-1991 01-11-1990 22-05-1986 23-07-1991 19-05-1987 05-04-1988

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 F 220:56)

C 0 8 F 220:56)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4H020 BA15 BA24

4J011 JB22 KA02 KA03 KA08 KA10

KB26

4J100 AC03R AC04R AG04R AL03R

AL04R AL08P AL08Q AL08R

AM17Q BA02R BA03Q BA28P

BA58P BB01Q BB18P CA04

CA05 CA06 DA37

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)